

Pat'd PCT/JP 09 MAR 2001

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **63-111167**(43)Date of publication of application : **16.05.1988**

(51)Int.Cl.

C23C 14/08
// C08J 7/04
C08J 7/06(21)Application number : **61-259383**(71)Applicant : **NIPPON SHEET GLASS CO LTD**(22)Date of filing : **30.10.1986**(72)Inventor : **AOKI YUICHI
ENJOJI KATSUHISA
NAKAI HIDEKI
HANADA YOSHIYUKI****(54) PRODUCTION OF PLASTIC ARTICLE COATED WITH INORGANIC THIN FILM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the heat and abrasion resistances of a plastic base material coated with a polysiloxane-base paint compsn. by forming an inorg. thin film on the coated surface of the plastic base material at a prescribed low rate of film formation under irradiation with ion beams.

CONSTITUTION: The surface of a plastic base material is coated with a polysiloxane-base paint compsn. and the compsn. is cured. An inorg. thin film is formed on the coated surface of the plastic base material at such a low rate of film formation as $\leq 10 \text{ \AA/sec}$ under irradiation with ion beams to coat the plastic base material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-111167

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)5月16日
 C 23 C 14/08 8520-4K
 // C 08 J 7/04 M-7446-4F
 7/06 C-7446-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 無機質薄膜で被覆されたプラスチック物品の製法

⑯ 特 願 昭61-259383

⑰ 出 願 昭61(1986)10月30日

⑱ 発 明 者 青 木 裕 一 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 発 明 者 円 城 寺 勝 久 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑳ 発 明 者 中 井 日 出 茂 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ㉑ 発 明 者 花 田 良 幸 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ㉒ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地
 ㉓ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

物品の製法。

1. 発明の名称

無機質薄膜で被覆されたプラスチック物品の製法。

2. 特許請求の範囲

- (1) プラスチック基材の表面に、イオンビームを照射しながら、すくなくとも初期において低い成膜速度で無機質の膜を被覆させることを特徴とする無機質薄膜で被覆されたプラスチック物品の製法。
- (2) 前記低い成膜速度は多くとも毎秒/リオンダストロームである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (3) 前記無機質の膜を被覆する前のプラスチック基材は、あらかじめポリシロキサン系塗料被覆物により被覆・硬化されているものである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。
- (4) 前記低い成膜速度を、無機質薄膜の光学学的厚みのすくなくとも1μmの厚みに成膜される期間維持する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック

- (5) 前記低い成膜速度を、無機質薄膜の光学学的厚みの1〜50μmの厚みに成膜される期間、多くとも毎秒/リオンダストロームに維持し、その後成膜速度を毎秒/リオンダストロームを超える値に維持する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

- (6) 前記無機質の膜は反射防止多層膜である特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

- (7) 前記イオンビームをプラスチック基材の単位表面積/㎡あたり/1〜1000μAのエネルギー密度で照射する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

- (8) 前記イオンビームは窒素、酸素、およびアルゴンより選ばれるすくなくとも1種のイオンを用いるものである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

- (9) 前記無機物質の膜を被覆させた後に、その膜の表面に更に油脂の層を形成する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック物品の製法。

特開昭63-111167(2)

(4) 前記油脂の層は0.1～10nmの平均厚みを有するものである特許請求の範囲第7項記載のプラスチック製品の製法。

(41) 前記無機質の膜を形成する前のプラスチック基材の表面にあらかじめイオンビームを照射する特許請求の範囲第1項記載のプラスチック製品の製法。

よ 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、無機質薄膜を有するプラスチック物品、特に耐擦傷性と耐熱性の両方に優れた無機質薄膜を有するプラスチック物品に関する。

<従来の技術>

プラスチック物品表面に無機質の薄膜を設けて面々の機能を付与する処置は広く行われており、たとえばプラスチックメガネレンズやCRTパネルなどについての処置は最近急速に普及しつつある。これらは反時防止多層膜を有したものが一般的であるが、今後例えば耐熱性付膜を有したプラスチック窓材など、新たに市場を拡大するものも多数出現することが予想される。

これらの無機質薄膜としては金属の酸化物や窒化物、または金属そのものより成る単層または多層膜が用いられている。一般にプラスチック物品表面にこの様な無機質薄膜を設けた場合に生ずる主な問題点としては、作が付き易いこと、及び温度上昇によるクラックが発生し易いことの二点が挙げられる。

このうち前者に関しては、無機質薄膜の厚味が一般的にノミクロンを超えることがないため、この薄膜自体の強度が大きくても下地のプラスチック基板が軟いことによって耐擦傷性が劣るといふ結果をもたらす事が知られている。軟い基板上に硬質の膜を設けて耐擦傷性を向上させるためには、無機質膜の厚味がミクロン以上ないと効果がない。そこで、プラスチック基板と無機質薄膜の間にミクロン以上の厚味を有するハードコート層を設けることによって耐擦傷性を向上させる事が試みられ、耐擦傷性に関してはほぼ満足できるものが最近では見られる様になった。

このうち後者は、無機質薄膜の厚味がミクロン以上ないと効果がない。そこで、プラスチック基板と無機質薄膜の間にミクロン以上の厚味を有するハードコート層を設けることによって耐擦傷性を向上させる事が試みられ、耐擦傷性に関してはほぼ満足できるものが最近では見られる様になった。

<発明が解決しようとする問題点>

しかし乍ら、このようなハードコートと無機質膜とをプラスチック基板の間に設ける方法を用いることにより耐擦傷性を向上させることはできるけれども、無機質膜が高密度の硬い膜であるため、製品の使用時または無機質膜の高密度化時に必然的に生ずる温度上昇時のプラスチック基材と無機質膜との膨張係数の違いにより、無機質膜にクラックの発生が起こり易くなるという重大な問題点があった。

<問題点を解決するための手段>

上記従来の問題点を解決するために、本発明は、該無機質薄膜を、イオンビームを照射しつつ強い真空状態で形成したものである。毋論しくはその無機質薄膜の表面に更に高分子物質の塗層を設ける。

すなわち本発明は、プラスチック基材の表面にイオンビームを照射しながら、すくなくとも初期において低い成膜速度で無機質の膜を設けさせることを特徴とする無機質薄膜で被覆されたプラスチック物品の製法である。

プラスチック物品の製法である。

本発明において、プラスチック基材、好ましくは被覆するハードコートを施したプラスチック基材はその表面に真空蒸着によって無機質薄膜が形成される。この際、蒸着速度はその初期段階、すなわち成膜（光学的厚み）のすくなくとも最初の25%の部分、より好ましくは10%の部分で形成される迄は遅くしておくことが好ましい。具体的には毎秒10オングストローム以下であることが好ましい。この成膜速度は蒸着源の加熱温度、その他を最適化させることにより制御することができる。

もし初期の成膜速度が毎秒10オングストロームを超える大きさである場合には、製品の使用時または成膜時の昇温による無機質膜と基材との熱膨張係数の差により無機質膜にクラックが発生しやすくなる。その理由は、おそらくは、大きな成膜速度で基材上に付着した無機質膜はマイグレーション効果により均一化され、基材と無機質膜との境界の全面において両者が密着しているため、前

特開昭63-111167 (3)

加熱膨張による応力が境界面に集中しその結果クラックが発生するのではないかと考えられる。本発明におけるように蒸着のすくなくとも初期において成膜速度を小さくすると、おそらくは前記マイグレーション効果が生じ遅くなって膜のミクロの不均一化又は膜の多孔質化が生じ、前記の熱膨張による応力は薄膜内部に分散するため応力集中が緩和され、その結果無機質薄膜のクラック発生は防止されたと考えられる。

蒸着の初期段階を過ぎた後の成膜速度は初期のそれと同一に保持してもよいが、生産速度を向上させるために通常は、大きな値、例えば毎秒 20 オングストローム程度に保たれる。一例として、成膜速度を無機質薄膜の全光学的厚味の 2〜30% の厚みに成膜される期間は、多くとも毎秒 10 オングストロームに維持し、その後成膜速度を毎秒 10 オングストロームを超える値、たとえば毎秒 20 オングストロームに維持する。

本発明において、上記の真空蒸着による無機質膜の形成と同時にその薄膜にイオンビームを照射

させる。照射したイオンビームは真空蒸着の源から蒸発した蒸着無機物質の分子をイオン化させ、これにより基板に付着する蒸着物質の充填密度が高められ、その結果無機質薄膜と基材との付着強度が増大する。

イオンビーム照射に使用するイオンの種類は、窒素、酸素、アルゴンなど、通常用いられる気体を使用できるが、最も有効なのはアルゴンである。イオンビーム照射のパワーは基板及びその上のハードコートが溶けない限り高い方がよい。通常は反射防止膜を被覆すべきプラスチック物品の単位表面積 1 cm² あたり 1〜1000 mA、好ましくは 10〜500 mA のエネルギー密度で照射される。エネルギー密度が 1 mA/cm² よりも低いときは、イオンビーム照射による無機質薄膜中の蒸着粒子の充填密度増加の効果が不十分である。逆にエネルギー密度が 1000 mA/cm² よりも高いときは、無機質薄膜がエッチング効果により侵蝕されやすくなるので好ましくない。

一般に、真空蒸着による無機質薄膜被覆工程の

前に、被覆すべきプラスチック基材の表面に吸着されている水分を加熱除去する必要があるが、本発明においては上述のイオンビームの予備的照射によりこの水分除去を兼ねることができる。

すなわち、たとえばイオンビーム源および真空蒸着源を備えた真空チャンバー内に被覆すべきプラスチック基材を置き、イオンビーム照射および真空蒸着を同時に開始する前に、イオンビーム照射のみを前記エネルギー密度で 1 秒〜20 分間、より好ましくは 20 秒〜10 分間おこなうことが好ましい。

イオンビームの発生源となるイオン銃は現在既に上市されているもので多数あり、それらはカウマン型とコールドカソード型と呼ばれるものである。カウマン型は熱電子の偏射によって気体原子をイオン化させるものであり、コールドカソード型は高圧電界を使用して電離させるものであるが、本発明においてはこれら両タイプのどちらを用いてもよい。

本発明における無機質薄膜とは、反射防止膜や

熱反射膜のような光学薄膜である。たとえば反射防止膜の場合、通常三層反射防止膜が使用される。これは、反射を防止したい波長域の中心波長を λ_0 とすれば、基板側から順に $2\lambda_0/4 - \lambda_0/4$ 、 $2 - \lambda_0/4$ という構成で中間折率層—高屈折率層—低屈折率層が順次積層されて成るものである。低屈折率層には通常 SiO_2 が使用される。高屈折率層には TiO_2 、 2TiO_2 、 Ta_2O_5 など、あるいはこれらの混合物、これらにイットリウムやプラセオジウムを添加したものが使用される。また、中間折率層には Al_2O_3 、 Si_2O_3 、 Yb_2O_3 などが使用されるが、この中間折率層の場合、屈折率を成る屈率設定された薄膜に合わせる必要があることから、適当な物質がないために、逐層法を用いて低屈折率層—高屈折率層—低屈折率層の順にそれぞれ $\lambda_0/12$ ずつの厚味で積層した三層膜を用いる事が最近多く行われている。また、熱反射膜の場合には、金属膜を高屈折率誘電体膜でざんだ三層膜が多く用いられる。

本発明により製造される無機質薄膜はいわゆる

特開昭63-111167 (4)

多孔構造をもっているかも知れないがそれは原子オーダーの大きさであり、薄膜の透明性が何ら損われることはない。

一般に無機質薄膜は低い成膜速度をもつ真空蒸着により多孔質となった場合には悪影響はもろくなってしまう、製造効率が低下する恐れがあるが、本発明においては、該無機質薄膜をイオンを照射し乍ら真空蒸着によって形成することによって、耐摩耗性の低下は防止される。

本発明に使用できるプラスチック基板の材料としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート(C&J9)、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステルなど、透明素材として使われる薄膜を挙げることができる。

上記したプラスチック基板表面に無機質薄膜を成膜する前にあらかじめハードコートをしてその表面の耐摩耗性を高めておくことが好ましい。本発明におけるプラスチック用ハードコートとしては、シリコン系とアクリル系に大別されるい

ずれのものも使用することができる。シリコン系ハードコートは一般にシリカ断端子がポリオルガノシロキサンマトリクスに分散した構造のものが多く、多く用いられるハードコートは、エポキシ基を有するシランカップリング剤の部分加水分解縮合物にコロイダルシリカを含んだもの、またはそれに脂肪族多官能エポキシ化合物を添加したものを塗布して焼付けたるものである。アクリル系ハードコートは多官能アクリル酸エステルとそのプレポリマーの混合物を塗布し、紫外線を照射することによって硬化させたものが一般的である。場合によってはこれにコロイダルシリカまたはその表面をメタクリコキシ基を含むシランカップリング剤やチタンカップリング剤、長鎖のアルコールなどで処理したコロイダルシリカを添加することもある。上記シリコン系及びアクリル系ハードコートの両方が本発明物品に使用することに適している。

本発明において、前述の無機物質の薄膜を被覆させたプラスチック物は、その表面の平滑性を

向上させるために、その表面にある種の高分子物質の層を形成させることが好ましい。

この高分子物質とはすなわち油脂類のことであり、たとえばパラフィン、シリコンオイル、グリース、フロンオイルなどが好適に用いられる。高分子物質の層は前記した無機質薄膜の上に設けられ、これが最上層となる。この層は柔らかい性質より成るので、この層が厚すぎると物体が擦れた場合に跡が残る上に、無機質光学薄膜の光学特性にも影響するので、この層の平均厚は極力薄いことが望ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 10\text{nm}$ である。

前記したような油脂類より成る超薄層を形成するには次のような方法を用いる。すなわち、真空蒸着によって無機質薄膜を形成したプラスチック物品の表面に、塗布又は浸漬によって前記したような油脂類を被覆させる。この状態では分厚くついたままなので、これを試き取るか洗浄することによって余分な油脂類を除く。以上の工程を繰り返すことによって膜厚 $2\mu\text{m}$ 以下の高分子物質層を形

成することができる。該高分子物質層は蒸着したばかりの、イオンビームによって非常に脆性になっている無機質薄膜の表面に強力に結合しており、余分な高分子物質を除くために洗浄した後においても残っている。

この高分子物質層を最外層に設けることにより、無機質薄膜の表面滑溜がもたらす大きな摩擦係数を低下させることができる。

＜作 用＞

本発明によれば、プラスチック基板上の無機質薄膜には、使用状態における温度上昇時のプラスチック基板との熱膨張係数の違いが原因で発生する歪みを避けることのできなかったクラックの発生が抑制できる。また、この無機質薄膜自体はイオン化誘導で形成するので耐薬力は大きく、従って高い耐摩耗性が得られ、本発明によれば耐摩耗性と耐熱性というプラスチック基板上の無機質薄膜に於いては相反する特性を共に向上させることができる。

特開昭63-111167(5)

＜実施例＞

1. 5ミリメートル厚で10cm角のポリメタクリル酸メチル（PMMMA）の平板（三酸レイヨン製）に、メタルトリメトキシシラン部分加水分解物とコロイダルシリカより成るシリコン系ハードコート材（トスガード：東芝シリコン製）を浸漬法で塗布し、80℃で2時間焼付けてハードコートPMMMA板を作製した。

このハードコートPMMMA板を真空蒸着装置内の蒸着ドームに装着し、 1.0×10^{-5} Torrまで減圧しておいてカラフマン型イオン銃（真空蒸着工業株式会社製KPR-80）を用いてアルゴンイオンを1KV×100mAのパワーで真空蒸着すべきハードコートPMMMA板の表面に向けて5分間照射した。エネルギー密度はPMMMA板表面積1cmあたり約20μAであった。次いでイオン銃への導入ガスをアルゴン/酸素=9/1の混合ガスに変え、500V×50mAのパワー（エネルギー密度10μA/cm）で照射しながら、Yb₂O₃-Ta₂O₅-SiO₂の順で蒸着した。ここでYb₂O₃の層は毎秒5オ

ロールプロパントリアクリレート、ペンタニリスリトールセトラアクリレート、ジペンタユリスリトールヘキサアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1-エチルヘキサアクリレート等のアクリル酸エステル類の部分プレポリマーにアソビスインゾプロピトリルとベンゾインメチルエーテル及び非混系界面活性剤少量を加えたものをスピンコート法により塗布し、高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射して硬化させ、ハードコートレンズを作製した。

このハードコートレンズを真空蒸着装置内の蒸着ドームに装着し、 3.0×10^{-5} Torrまで減圧しておいて、コールドカソード型イオン銃（ダントン・ヴァキューム社製CO-10/B）を用いてアルゴンイオンをパワーサプライ800V×800mA、バイアスパワーサプライ100V×100mAで10分間照射した。エネルギー密度は約200μA/cmであった。次いでイオン銃への導入ガスを酸素に変え、 1.0×10^{-5} Torrの圧力でイオンを照射しつ

グストロームの温度でnd=1.35nm、Ta₂O₅及びSiO₂の層は毎秒20オングストロームの温度でそれぞれnd=250nm及びnd=133nm 蒸着した。

蒸着が完了したら真空室内を常圧に戻して蒸着の完了したPMMMA板を取り出し、後面にシリコンダグリースを塗ってから拭き取り、リグロインできれいに拭いたあとでトリクレン槽2槽及びフロン蒸気槽を含んだ7槽の洗浄ラインを通して洗浄した。

洗浄の完了したPMMMA板表面のすべりは良好であり、PMMMA板の後面のシリコンダグリースの層の平均厚みは約2nmであった。これにステールウールを5回かけて20回往復させても傷つかなかった。また、これを80℃に設定したスエーデンに10分間入れておいても何ら変化が見られなかった。そしてこのPMMMA板は510nmの波長の光に対して垂直入射時の反射率1.0%を有していた。

2. 6ミリメートル径のO.E.-39型メガレンズ（ハイルタス[®]、HOYA製）に、トリメチ

つ、（エネルギー密度約100μA/cm）λ₀=300nmの中心波長で照射し乍ら、5層とも毎秒5オングストロームの一定の成膜速度で膜厚rd=λ₀/12の各層をSiO₂、ZrO₂、SiO₂の順で3層ずつ蒸着し、次いでZrO₂をnd=λ₀/2、SiO₂をnd=λ₀/4層蒸着して5層の反射防止膜を形成した。

蒸着が完了したら真空室内を常圧に戻して蒸着の完了したレンズを取り出し、フロンオイル/槽-フロン溶剤2槽-フロン蒸気槽/槽より構成された4槽の洗浄ラインを通して洗浄した。

洗浄の完了したレンズ表面のすべりは良好であり、ステールウールに5回かけて20回往復させても傷つかなかった。また、これを90℃に設定した恒温水槽に10分間入れておいても何ら変化が見られなかった。500nmの波長の光に対する反射率は1.0%であった。

なお、前述のフロンオイル処理をしなかった5層反射防止膜を形成させたレンズは表面のすべりはそれほど良好ではないが、上述の恒温水槽の

特開昭63-111167 (6)

テストでも何の変化はみられず、反射率も同一の値を有していた。

また、比較のため、5層の反射防止膜の真空蒸着と同時に起こっていたイオンビームの照射を中止し、その後は本実施例と同じ処理をおこなったところ、耐擦傷性は本実施例とはほぼ等しいけれども、10分間の浸漬水栓のテストでは反射防止膜にクラックが発生した。

3. 3ミリメートル厚で10cm角のポリカーボネート板（筒中プラスチック剛製）に、ヒドロキシエチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートのコポリマーを主成分として含む塗料を塗布し、乾燥硬化させた後、メチルトリメトキシラン部分加水分解物とコロイダルシリカを含むシリコン系ハードコート材（トスガード；東芝シリコン剛製）を塗布し、乾燥硬化させた。

このハードコートポリカーボネート板を真空蒸着装置内の基板ドームに装荷し、 1.0×10^{-5} Torrまで減圧しておいてカソード型イオン銃（コモンハルス社製ミラコン3cm型）を用いて

アルゴンイオンを1KV×100mAのパワーで5分間照射した。（約20μA/cm²）次いでイオン銃への導入ガスをアルゴン/陰極ガス7/1の混合ガスに換え（イオンビームのエネルギー密度約10μA/cm²）、TiO₂を300オングストローム蒸着し、再びガスをアルゴンに換えて銅を300オングストローム蒸着し、次いで導入ガスを再びアルゴン/陰極ガス7/1に換えてTiO₂を2500オングストローム蒸着し、最後にSiO₂を1250オングストローム蒸着した。

蒸着が完了したポリカーボネート板は、シリコンオイルに浸漬した後、ノルマルヘキササンで余分なシリコンオイルをおとし、7倍の洗浄液イオンを流して洗浄した。

洗浄の完了したポリカーボネート板表面のすべりは良好であり、スチールワールに5秒かけて20回転させても傷つかなかった。また、これを80℃に設定したエアーオーブンに10分間入れておいても何の変化が見られなかった。500nmおよび1000nmの波長の光に対する垂直入射時の反射

率はそれぞれ2.0%および8.0%であった。

4. 上記実施例3において、シリコン系ハードコート処理されたポリカーボネート板を、真空蒸着装置内でのイオンビームの照射の同時にかえて、真空蒸着装置内でポリカーボネート板を電気加熱ヒーターにより約150℃で約10分間加熱し、その後は上記実施例3と同様に処理したところ、実施例3とはほぼ等しい表面すべり性、耐擦傷性、耐熱性、反射防止性能を示した。

＜発明の効果＞

本発明によれば従来不可能であったプラスチック基板/無機薄膜被覆体の高耐熱性と高耐擦傷性の両立が実現できる。これによって、プラスチック基板に種々の無機薄膜を被覆した部材を自動車の他の構造体等の部品、種々の光学装置の部品などとして使用することも可能となる。

特許出願人 日本電子株式会社

代理人 弁護士 大野 晴 甫

